



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月 2 0 日  
Date of Application:

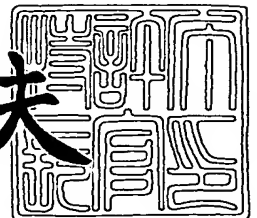
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 6 9 7 2 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 6 9 7 2 1 ]

出      願      人                      ロ ー ム 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PR200173

【提出日】 平成14年12月20日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01G 9/04

【発明者】

【住所又は居所】 京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地 ローム株式会社 内

【氏名】 中村 貴広

【特許出願人】

【識別番号】 000116024

【住所又は居所】 京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地

【氏名又は名称】 ローム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079131

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 暁夫

【電話番号】 06-6353-3504

【選任した代理人】

【識別番号】 100096747

【弁理士】

【氏名又は名称】 東野 正

【選任した代理人】

【識別番号】 100099966

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 博幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018773

【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】**

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9803444

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサに使用するコンデンサ素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

弁作用金属による陽極チップ体に、誘電体膜、二酸化マンガンの固体電解質層、グラファイト層及び金属層を、その順番で形成する工程を備えて成るコンデンサ素子の製造方法において、

前記固体電解質層を形成する工程と、前記グラファイト層を形成するとの間に、0.5～2.0wt%のグラファイト粉末を混合した硝酸マンガン水溶液の塗布及び焼成によって中間固体電解質層を形成する工程を備えていることを特徴とする固体電解コンデンサに使用するコンデンサ素子の製造方法。

【請求項 2】

弁作用金属による陽極チップ体に、誘電体膜、二酸化マンガンの固体電解質層、グラファイト層及び金属層を、その順番で形成する工程を備えて成るコンデンサ素子の製造方法において、

前記固体電解質層を形成する工程と、前記グラファイト層を形成するとの間に、二酸化マンガンの粉末を混合して成るグラファイトによる中間グラファイト層を形成する工程を備えていることを特徴とする固体電解コンデンサに使用するコンデンサ素子の製造方法。

【請求項 3】

前記請求項 2 の記載において、前記中間グラファイト層を形成する工程が、5～10wt%の二酸化マンガンの粉末を混合して成るグラファイト溶液の塗布と、その後における乾燥とであることを特徴とする固体電解コンデンサに使用するコンデンサ素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、タンタル又はニオブ等の弁作用金属による固体電解コンデンサにおいて、これに使用するコンデンサ素子の製造方法とに関するものである

。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来、前記固体電解コンデンサに使用するコンデンサ素子の製造に際しては、従来から良く知られているように、以下に述べる方法を採用している。

#### 【0003】

すなわち、タンタル等のような弁作用を有する金属粉末を固め焼結した陽極チップ体を、りん酸水溶液等の化成液に浸漬して陽極酸化処理を行うことにより、前記金属粉末の表面に、電気絶縁性の高い五酸化タンタルによる誘電体膜を形成し、次いで、前記陽極チップ体に、硝酸マンガン水溶液を、当該硝酸マンガン水溶液への浸漬及び引き揚げ等にて塗布したのち200～250℃の温度での焼成にて熱分解することを複数回繰り返すことにより、前記誘電体膜の表面に導電性を有する二酸化マンガンによる固体電解質層を形成し、次いで、前記陽極チップ体に、グラファイト粉末を懸濁したグラファイト溶液を、当該グラファイト溶液への浸漬及び引き揚げ等にて塗布したのち150～200℃の温度での加熱にて乾燥することを複数回繰り返すことにより、前記固体電解質層の表面にグラファイト層を形成し、そして、最後に、前記グラファイト層の表面に、金属層を、導電性ペーストの塗布等により形成することにより、前記固体電解質層、前記グラファイト層及び前記金属層にて三層構造の陰極を構成するようにしている。

#### 【0004】

しかし、二酸化マンガンによる固体電解質層と、その表面に形成される前記グラファイト層とは熱膨張率等の物理的性質が大きく異なることにより、プリント基板に対する半田付け等による熱負荷を受けた場合には、前記固体電解質層とグラファイト層との間に層間剥離が発生し、インピーダンス特性が低下することが多発するのであった。

#### 【0005】

そこで、先行技術としての特許文献1は、前記固体電解質層と、前記グラファイト層との間に、5～50wt%のグラファイト粉末を含む二酸化マンガンによる中間固体電解質層を形成することにより、前記固体電解質層とグラファイト層

との間に層間剥離が発生するのを、グラファイト粉末を含む二酸化マンガンのによる前記中間固体電解質層にて防止することを提案している。

【0006】

【特許文献1】

特開平7-22288号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

前記先行技術において、グラファイト粉末を含む二酸化マンガンのによる中間固体電解質層は、硝酸マンガンの水溶液にグラファイト粉末を混合し、このグラファイト粉末混合の硝酸マンガンの水溶液を陽極チップ体に、当該陽極チップ体の浸漬及び引き揚げ等にて塗布したのち焼成することによって形成される。

【0008】

この場合において、前記先行技術は、前記中間固体電解質層におけるグラファイト粉末が、少なくとも5wt%以上であるとしている。

【0009】

ところが、本発明者の実験によると、少なくとも5wt%以上のグラファイト粉末を含む二酸化マンガンのによる中間固体電解質層を形成するに際し、これを形成するための硝酸マンガンの水溶液に混合するグラファイト粉末の混合量を、前記中間固体電解質層におけるグラファイト粉末が少なくとも5wt%以上になるように設定することは、グラファイト粉末の混合する割合が多くなる（前記先行技術では、その実施例に記載されているように、重量比で硝酸マンガンの水溶液70%と、グラファイト粉末30%とを混合するとしている）から、前記陽極チップ体への前記グラファイト粉末を含む硝酸マンガンの水溶液の塗布とその後における焼成によって形成される中間固体電解質層は、その表面が滑らかになることなく、可成り凸凹を有する表面になり、この可成りの凸凹を有する表面は、その後におけるグラファイト層及び金属層の形成によって滑らかになるように修正できないことにより、製造されたコンデンサ素子に、外觀形状の不良品が多数に発生するという問題があった。

【0010】

本発明は、この問題を解消することを技術的課題とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

この技術的課題を達成するため本発明の請求項1は、

「弁作用金属による陽極チップ体に、誘電体膜、二酸化マンガンの固体電解質層、グラファイト層及び金属層を、その順番で形成する工程を備えて成るコンデンサ層の製造方法において、

前記固体電解質層を形成する工程と、前記グラファイト層を形成するとの間に、0.5～2.0wt%のグラファイト粉末を混合した硝酸マンガンの水溶液の塗布及び焼成によって中間固体電解質層を形成する工程を備えている。」

ことを特徴としている。

【0012】

また、本発明の請求項2は、

「弁作用金属による陽極チップ体に、誘電体膜、二酸化マンガンの固体電解質層、グラファイト層及び金属層を、その順番で形成する工程を備えて成るコンデンサ素子の製造方法において、

前記固体電解質層を形成する工程と、前記グラファイト層を形成するとの間に、二酸化マンガンの粉末を混合して成るグラファイトによる中間グラファイト層を形成する工程を備えている。」

ことを特徴としている。

【0013】

更にまた、本発明の請求項3は、

「前記請求項2の記載において、前記中間グラファイト層を形成する工程が、5～1.0wt%の二酸化マンガンの粉末を混合して成るグラファイト溶液の塗布と、その後における乾燥とである。」

ことを特徴としている。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面について説明する。

**【0015】**

図1～図12は、第1の実施の形態を示す。

**【0016】**

この第1の実施の形態は、タンタルの粉末をチップ体に固め成形したのち加熱して焼結することにより、図1及び図2に示すように、多孔質の陽極チップ体1にする。なお、この陽極チップ体1の一端面からは、タンタル製の陽極棒2が突出している。

**【0017】**

次いで、前記陽極チップ体1を、りん酸水溶液等の化成液に浸漬して陽極酸化処理を行うことにより、図3及び図4に示すように、前記金属粉末の表面に、電気絶縁性の高い五酸化タンタル3による誘電体膜を形成する。

**【0018】**

次いで、前記陽極チップ体1に、硝酸マンガンを水溶液を、当該陽極チップ体1の硝酸マンガンを水溶液への浸漬及び引き揚げ等にて塗布したのち200～250℃の温度での焼成にて熱分解することを複数回繰り返すことにより、図5及び図6に示すように、前記誘電体膜3の表面に導電性を有する二酸化マンガンをよる固体電解質層4を形成する。

**【0019】**

次いで、グラファイト粉末の0.5～2.0wt%を混合して成る硝酸マンガンを水溶液を用意し、前記陽極チップ体1に、前記グラファイト粉末を混合の硝酸マンガンを水溶液を、当該陽極チップ体1の浸漬及び引き揚げ等にて塗布したのち200～250℃の温度での焼成にて熱分解することを少なくとも一回、好ましくは2～3回程度行うことにより、図7及び図8に示すように、前記二酸化マンガンをよる固体電解質層4の表面に、グラファイト粉末を含む二酸化マンガンをよる中間固体電解質層4'を形成する。

**【0020】**

次いで、前記陽極チップ体1に、グラファイト粉末を混合して成るグラファイト溶液を、当該グラファイト溶液への浸漬及び引き揚げ等にて塗布したのち150～200℃の温度での加熱にて乾燥することを複数回繰り返すことにより、図



9 及び図 10 に示すように、前記中間固体電解質層 4' の表面に、グラファイト層 5 を形成する。

#### 【0021】

そして、最後に、前記グラファイト層 5 の表面に、図 11 及び図 12 に示すように、金属層 6 を、導電性ペーストの塗布等により形成することにより、前記固体電解質層 4、前記中間固体電解質層 4'、前記グラファイト層 5 及び前記金属層 6 にて四層構造の陰極 7 を構成する。

#### 【0022】

このように、二酸化マンガンの固体電解質層 4 と、グラファイト層 5 との間に形成した中間固体電解質層 4' は、これにグラファイト粉末を含んでいることにより、その熱膨張率等の物理的性質が、固体電解質層 4 及びグラファイト層 5 に近似するから、前記固体電解質層 4 と、前記グラファイト層 5 との間に、半田付け等による熱負荷を受けた場合に層間剥離が発生することを確実に低減できる。

#### 【0023】

この場合において、本発明者の実験によると、前記中間固体電解質層 4' の形成に際して、硝酸マンガンの水溶液に対するグラファイト粉末の混合割合が、0.5 wt % 未満であるときには、前記層間剥離の防止は殆ど達成することができなかったが、前記 0.5 wt % を越えると層間剥離の防止が顕著に達成できるようになった。

#### 【0024】

一方、前記硝酸マンガンの水溶液に対するグラファイト粉末の混合割合が、2.0 wt % を越えると、この中間固体電解質層 4' の表面に凸凹ができ、特に、前記硝酸マンガンの水溶液に対するグラファイト粉末の混合割合が、3.0 wt % 以上になると、前記凸凹が、当該凸凹をその後におけるグラファイト層 5 及び金属層 6 の形成によって平滑に修正することができないような程度にまで大きくなり、外観形状において不良品になる発生率が高くなるのであり、そこで、前記硝酸マンガンの水溶液に対するグラファイト粉末の混合割合の最高値は、2.0 wt % に設定することが好ましいのである。

## 【0025】

次に、図13～図18は、第2の実施の形態を示す。

## 【0026】

この第2の実施の形態は、前記陽極チップ体1に対して、図5及び図6に示すように、固体電解質層4を形成するまでは、前記第1の実施の形態と同様であるが、その後においては、以下に述べる工程による。

## 【0027】

すなわち、前記グラファイト粉末を混合して成るグラファイト溶液に、二酸化マンガンの粉末を混合し、この二酸化マンガンを含むグラファイト溶液を、固体電解質層4を形成した陽極チップ体1に対して、当該陽極チップ体1の溶液への浸漬及び引き揚げ等にて塗布したのち150～200℃の温度での加熱にて乾燥することを、少なくとも一回、好ましくは2～3回程度行うことにより、図13及び図14に示すように、中間グラファイト層5'を形成する。

## 【0028】

以後、前記第1の実施の形態と同様に、グラファイト層5を、次いで、金属層6を形成することにより、四層構造の陰極7を構成する。

## 【0029】

このように、固体電解質層4とグラファイト層5の間に形成した中間グラファイト層5'は、二酸化マンガンの粉末を含んでいることにより、その熱膨張率等の物理的性質が、固体電解質層4及びグラファイト層5に近似するから、前記固体電解質層4と、前記グラファイト層5との間に、半田付け等による熱負荷を受けた場合に層間剥離が発生することを確実に低減できる。

## 【0030】

この場合において、前記中間グラファイト層5'の形成に際して、グラファイト溶液に対して二酸化マンガンの粉末を混合する割合は、5～10wt%にすることが好ましい。

## 【0031】

すなわち、本発明者の実験によると、グラファイト溶液に対する二酸化マンガンの粉末の混合割合が、5wt%未満であるときには、前記層間剥離の防止は殆

ど達成することができなかったが、前記 5 wt % を越えると層間剥離の防止が顕著に達成できるようになった。

### 【0032】

一方、前記グラファイト溶液に対する二酸化マンガンの粉末の混合割合が、10 wt % を越えると、この中間グラファイト層 5' の表面における凸凹が、当該凸凹をその後におけるグラファイト層 5 及び金属層 6 の形成によって平滑に修正することができないような程度にまで大きくなり、外観形状において不良品になる発生率が高くなるのであった。

### 【0033】

#### 【発明の効果】

以上の通り、本発明によると、固体電解コンデンサに使用するコンデンサ素子を、熱負荷によるインピーダンス特性の低下が少ない形態にして、不良品の発生が少なく歩留り率が高い状態で製造できる効果を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

第 1 の実施の形態における陽極チップを示す斜視図である。

##### 【図 2】

図 1 の陽極チップ体における拡大断面である。

##### 【図 3】

第 1 の実施の形態において誘電体膜を形成した陽極チップ体を示す斜視図である。

##### 【図 4】

図 3 の陽極チップ体における拡大断面である。

##### 【図 5】

第 1 の実施の形態において固体電解質層を形成した陽極チップ体を示す斜視図である。

##### 【図 6】

図 5 の陽極チップ体における拡大断面である。

##### 【図 7】

第 1 の実施の形態において中間固体電解質層を形成した陽極チップ体を示す斜視図である。

【図 8】

図 7 の陽極チップ体における拡大断面である。

【図 9】

第 1 の実施の形態においてグラファイト層を形成した陽極チップ体を示す斜視図である。

【図 10】

図 9 の陽極チップ体における拡大断面である。

【図 11】

第 1 の実施の形態において金属層を形成した陽極チップ体を示す斜視図である。

【図 12】

図 11 の陽極チップ体における拡大断面である。

【図 13】

第 2 の実施の形態において中間グラファイト層を形成した陽極チップ体を示す斜視図である。

【図 14】

図 13 の陽極チップ体における拡大断面である。

【図 15】

第 2 の実施の形態においてグラファイト層を形成した陽極チップ体を示す斜視図である。

【図 16】

図 15 の陽極チップ体における拡大断面である。

【図 17】

第 2 の実施の形態において金属層を形成した陽極チップ体を示す斜視図である。

【図 18】

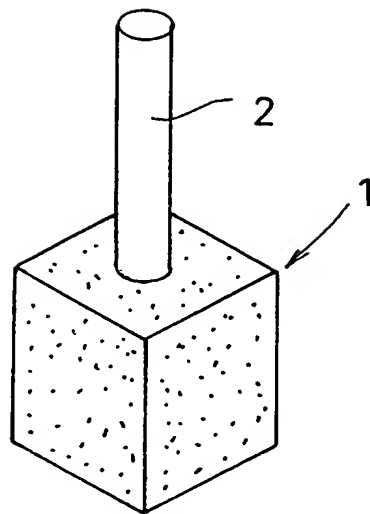
図 17 の陽極チップ体における拡大断面である。

## 【符号の説明】

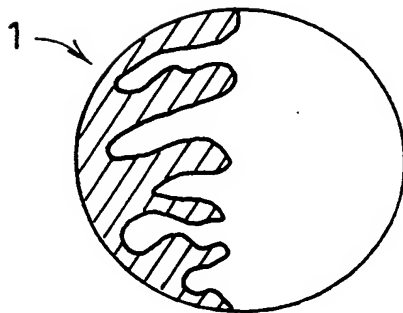
- |    |           |
|----|-----------|
| 1  | 陽極チップ体    |
| 2  | 陽極棒       |
| 3  | 誘電体膜      |
| 4  | 固体電解質層    |
| 4' | 中間固体電解質層  |
| 5  | グラファイト層   |
| 5' | 中間グラファイト層 |
| 6  | 金属層       |
| 7  | 陰極        |

【書類名】 図面

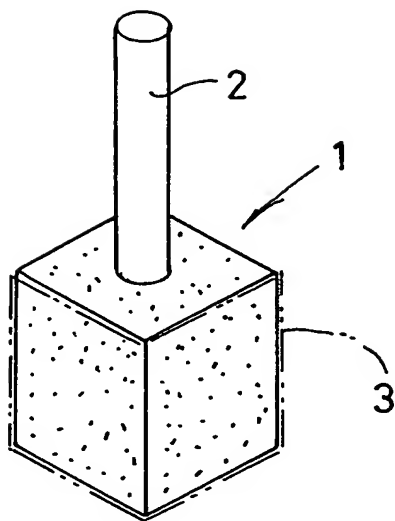
【図 1】



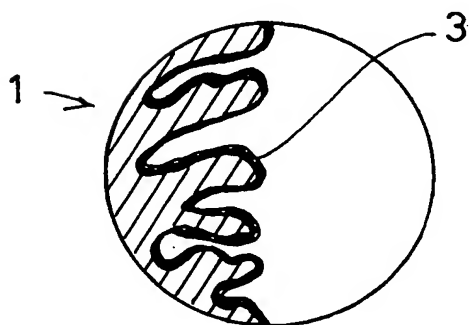
【図 2】



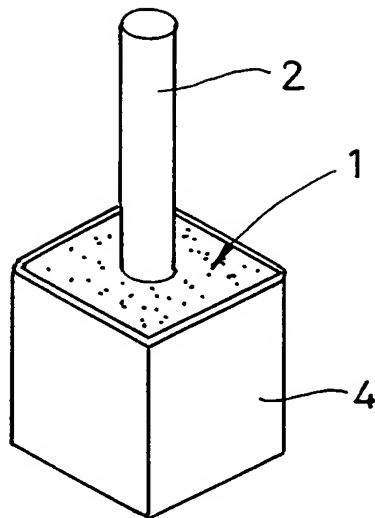
【図 3】



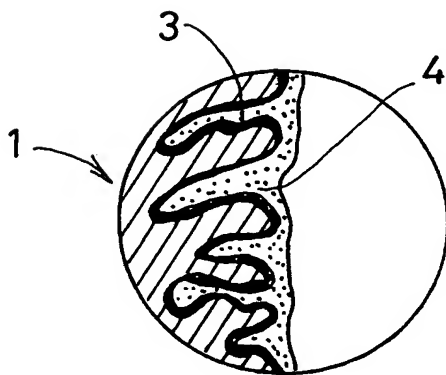
【図 4】



【図 5】

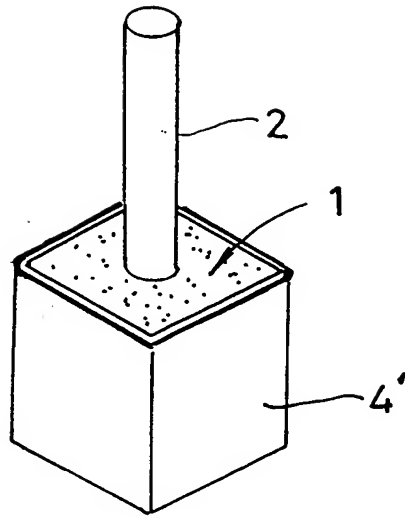


【図 6】

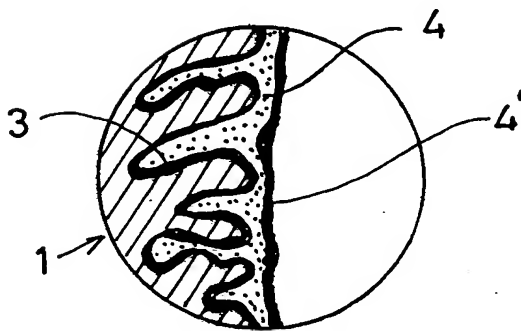




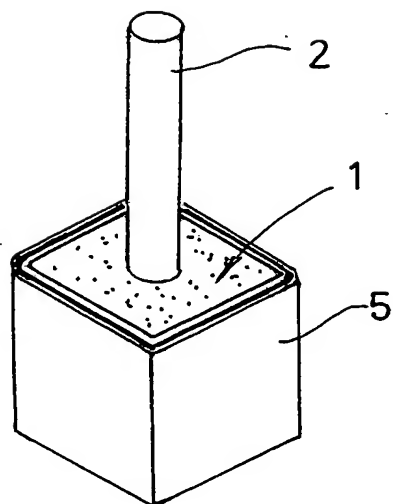
【図 7】



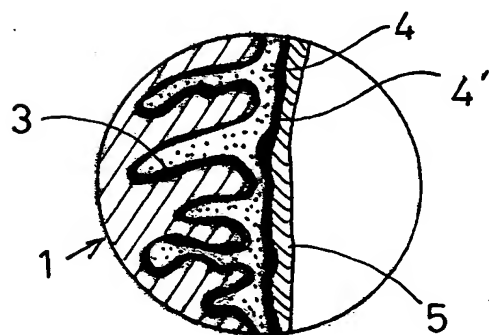
【図 8】



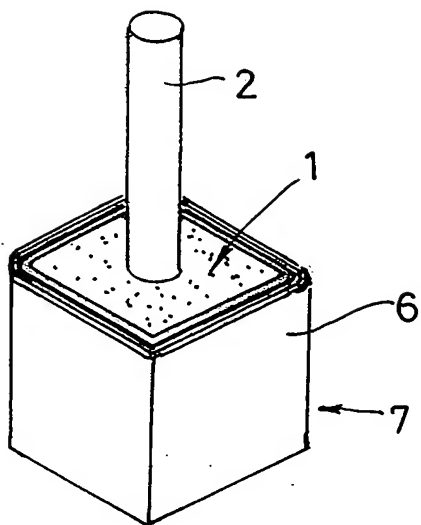
【図 9】



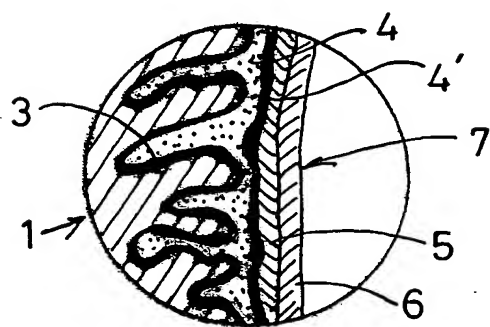
【図 10】



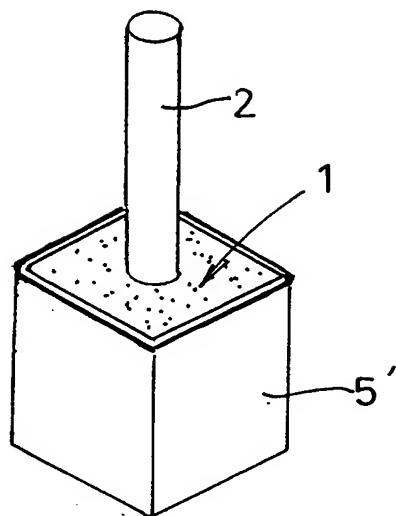
【図 1 1】



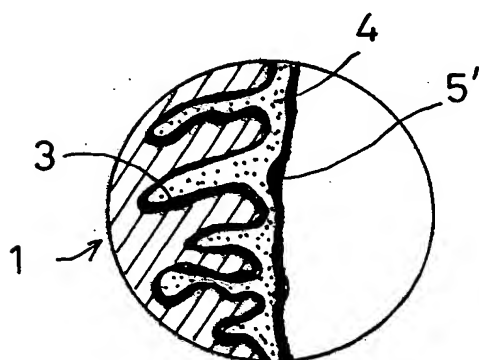
【図 1 2】



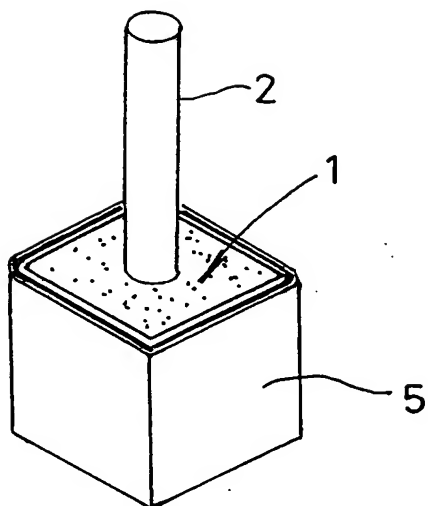
【図 13】



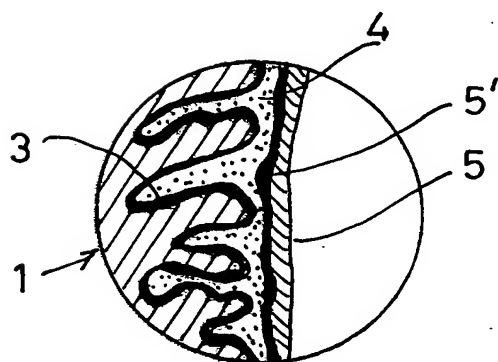
【図 14】



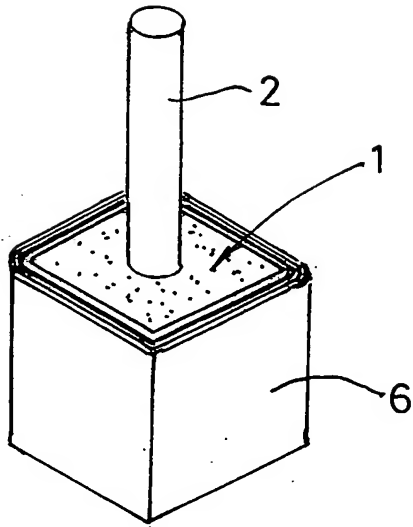
【図 15】



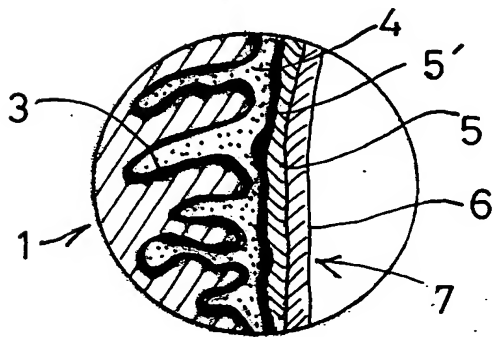
【図 16】



【図 17】



【図 18】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 弁作用金属による陽極チップ体 1 に、誘電体膜 3、二酸化マンガンの固体電解質層 4、グラファイト層 5 及び金属層 6 を、その順番で形成する工程を備えて成るコンデンサ素子の製造方法において、熱負荷によるインピーダンス特性が少ない形態にした上で、不良品の発生を低減できるようにする。

【解決手段】 固体電解質層 4 を形成する工程と、グラファイト層 5 を形成する工程との間に、0.5～2.0 wt % のグラファイト粉末を混合した硝酸マンガンの水溶液の塗布及び焼成によって中間固体電解質層を形成する工程を備えているか、二酸化マンガンの粉末を混合して成るグラファイトによる中間グラファイト層を形成する工程を備える。

【選択図】

図 12

特願 2 0 0 2 - 3 6 9 7 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 1 6 0 2 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地

氏 名

ローム株式会社